

⑪特許公報 (B2) 昭56-31288

⑫Int.Cl.³C 01 G 49/00
C 04 B 35/26
H 01 F 1/34

識別記号

府内整理番号

7202-4G
7417-4G
7303-5E

⑬⑭公告 昭和56年(1981)7月20日

発明の数 1

(全6頁)

1

⑮カルシウムーバナジウム系フェリ磁性ガーネツ
ト

⑯特 願 昭48-31285

⑯出 願 昭48(1973)3月17日
公 開 昭49-119900

⑯昭49(1974)11月15日

⑰発明者 石川勝久
東京都港区芝五丁目33番1号日本
電気株式会社内⑰発明者 高見沢秀男
東京都港区芝五丁目33番1号日本
電気株式会社内⑰出願人 日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目33番1号

⑰代理人 弁理士 内原晋

⑯特許請求の範囲

1 $\{ \text{Ca}_{3-y} \text{Y}_y \} [\text{Fe}_{2-x} \text{In}_x]$
 $(\text{Fe}_{1.5+0.5y-z} \text{Al}_z \text{V}_{1.5-0.5y}) \text{O}_{12}$ で表わ
 される組成で $2x+y-2z=1$ 式を満足する x, y, z
 の値を除いた x, y, z の各々が $0.3 \leq x \leq 0.9$,
 $0.8 \leq y \leq 2.4$, $0.05 \leq z \leq 0.7$ の条件を満
 たす範囲で作られる組成をもつことを特徴とする
 カルシウムーバナジウム系フェリ磁性ガーネット。

発明の詳細な説明

本発明はマイクロ波回路素子用に用いられるカル
 シウムーバナジウム(Ca-V)系フェリ磁性ガ
 ネットに関するものである。これら回路素子に用
 いられる磁性材料に要求される特性としては、希
 望する飽和磁束密度(以下4πMsと記す)を持ち、
 磁気損失が小さく、キュリーポイントが実用上支障をき
 たさない程度に高いことが必要である。磁気損失
 は通常強磁性共鳴吸収半値幅(以下△Hと記す)
 の小さいことが最も必要な条件となる。本発明は
 非常に小さい△Hを持つ材料を提供するものであ
 る。

2

現在マイクロ波材料として最も一般的に使用さ
 れているのはY-Feガーネット(YIG)、または
 4πMsを下げるためAlで置換したY-Fe系ガ
 ネットである。これらの材料は焼成温度が高い、

5 あるいはAlで置換した場合は△Hは35エルス
 テツド以上であり、それ以下の小さい△Hを得る
 ことは難しく低△H特性を必要とするデバイス等
 には不都合な面がある。またCa-Vガーネット
 は低4πMsにもかかわらずキュリーポイントが高いこ
 とを特徴としていることは知られているがその
 △Hは大きく実用には使用しがたいものであった。
 本発明はこれらの欠点を除去し強磁性共鳴吸収半
 値幅(△H)が非常に小さいという優れた特性を
 もつものを提供することを目的としたものである。

10 15 本発明は $\{ \text{Ca}_{3-y} \text{Y}_y \} [\text{Fe}_{2-x} \text{V}_{1.5}] \text{O}_{12}$ で
 表わされるCa-Vガーネットの〔〕で表わされる
 16 a位置にInを、また〔〕であらわされる24d
 位置にAlを、〔〕であらわされる24c位置にY
 の非磁性イオンを置換することにより△Hを非常
 20 に小さくし、4πMsを希望する範囲で制御できる
 マイクロ波回路素子用フェライトを提供すること
 を可能とするものである。

これらの材料を得るためCa-Vガーネットの置
 換型の $\{ \text{Ca}_{3-y} \text{Y}_y \} [\text{Fe}_{2-x} \text{In}_x]$
 $(\text{Fe}_{1.5+0.5y-z} \text{Al}_z \text{V}_{1.5-0.5y}) \text{O}_{12}$ 組成に
 おいて x, y, z の値がそれぞれ、

$$0.3 \leq x \leq 0.9$$

$$0.8 \leq y \leq 2.4$$

$$0.05 \leq z \leq 0.7$$

30 35 を満足する組成範囲内であることを特徴とするも
 のである。

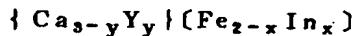
以下実施例について詳細に説明する。

まず $\{ \text{Ca}_{3-y} \text{Y}_y \} [\text{Fe}_{2-x} \text{In}_x]$
 $(\text{Fe}_{1.5+0.5y-z} \text{Al}_z \text{V}_{1.5-0.5y}) \text{O}_{12}$ の組成で
 $\text{CaCO}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3,$
 V_2O_5 の種々の量を秤量し、これを鋼製ポールミ
 ルにて混合し、1100°C-4時間仮焼し、圧縮

成型後、各組成に対し△Hの最も小さくなる最適温度を1200°C~1350°Cの間で選び20時間酸素中で焼成を行なつた。

△Hは焼結試料の破碎した断片よりボンド法により直径0.5~1.0mmの球状試料をつくり、9.3GHzで磁気共鳴吸収曲線を求めその半分に相当する磁場の幅を測定することにより求めた。即ち、末端部分に試料を装着できる短絡試料導波管と短絡位置の調整を可能にした可変短絡導波管をマジックTの2つのアームにとりつけてインピーダンスブリッジを構成し、試料装着部分のマイクロ波磁界に直交するような直流磁界を印加し、スイープさせることによつて短絡導波管内に挿入した球状試料の磁気共鳴による平衡状態からのずれを検出し、これら磁界に対する出力をXYレコーダに記録させることによつてこの半値幅を△Hとして求めた。4πMs、キュリー温度は磁気天秤で6000エルステツドで測定した。

実施例 1



*(Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y})O₁₂中のAlの置換効果を調べるためにx = 0.5, y = 1.6に固定し、Al置換量Zを0~1.0の範囲で変えた。以下Al置換量をZと記す。この結果を第1表に示した。4πMsはZ = 0のとき898ガウスでZの増加と共に減少しZ = 0.9では最小値101ガウスを示し更にZを増加すると、その増加と共に4πMsは増加し121ガウスになる。キュリー温度はZ = 0のとき164°Cであり、Zの増加と共にほぼ直線的に減少してゆき、Z = 0.9のとき63°C、Z = 1.0のとき48°Cである。△HはZ = 0のとき19エルステツドで、Zの増加と共に減少して、Z = 0.3では最小値△H = 4.0エルステツドを示し、更にZを増加すると△Hは増加し15てZ = 0.7では11エルステツドとなり、Z = 0.9では9.1エルステツドとなる。更にZが増大し、Z = 1.0では18.0エルステツドとなり、Z = 0の場合とはほぼ同じ程度となる。これらより、Al置換により△Hが減少するAl置換の有効範囲は0.05 ≤ Z ≤ 0.7の範囲である。

第 1 表

試料名	組 成	4πMs (ガウス)	△H (エルステツド)	キュリー点 (°C)
1	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }[(Fe _{1.8} In _{0.5})(Fe _{2.8} V _{0.7})O ₁₂]	898	19.0	164
2	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }[(Fe _{1.5} In _{0.5})(Fe _{2.25} Al _{0.05} V _{0.7})O ₁₂]	812	4.3	159
3	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }[(Fe _{1.5} In _{0.5})(Fe _{2.2} Al _{0.1} V _{0.7})O ₁₂]	763	4.2	152
4	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }[(Fe _{1.5} In _{0.5})(Fe _{2.0} Al _{0.3} V _{0.7})O ₁₂]	510	4.0	130
5	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }[(Fe _{1.5} In _{0.5})(Fe _{1.8} Al _{0.5} V _{0.7})O ₁₂]	280	5.1	110
6	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }[(Fe _{1.5} In _{0.5})(Fe _{1.6} Al _{0.7} V _{0.7})O ₁₂]	103	11.0	92
7	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }[(Fe _{1.5} In _{0.5})(Fe _{1.4} Al _{0.9} V _{0.7})O ₁₂]	101	9.1	63
8	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }[(Fe _{1.5} In _{0.5})(Fe _{1.3} Al _{1.0} V _{0.7})O ₁₂]	121	18.0	48

実施例 2

次に{Ca_{3-y}Y_y}[(Fe_{2-x}In_x)O₁₂]の組成において、x = 0.5, z = 0.3に固定しYの影響を調べるためにY置換量yを0~2.5の範囲で変化させた。以下Y置換量をyと記す。この結果を第2表に示す。4πMsはy = 0のとき290ガウスでyの増加と共に減り、y = 0.4では106ガウスになる。y = 0.7では80ガウスとなりこれより

yを更に増加すると4πMsはほぼ直線的に増加していく、y = 2.5では1050ガウスになつた。キュリー点はy = 0の場合50°Cで、yの増加と共に増加し、y = 2.4では154°Cになる。△Hはy = 0のとき60エルステツドでyの増加と共に増加し、y = 0.4では90エルステツドになる。y = 0.7では△Hは65エルステツドでこれよりyを増加していくとy = 0.8では125エルステツドと急速に減少してゆきy = 1.6では△H =

4.0 エルステツド、 $y = 2.0$ では $\Delta H = 2.6$ エルステツドと最小値を示すが y が更に増加し、 $y = 2.5$ では $\Delta H = 2.5$ エルステツドと大きな値を示すようになる。これらより YIG 系では得られない低 ΔH を得られる範囲は $0.8 \leq y \leq 2.4$ の範囲であり、これらから $0.8 \leq y \leq 2.4$ が Y 置換の有効範囲である。

また $\{Ca_{3-y}Y_y\}(Fe_{2-x}In_x)(Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y})O_{12}$ で表わさ。

れる組成で x, y, z の各々の置換量の値が $2x + y - 2z = 1$ 式を満足する場合、 $4\pi Ms$ はほぼ 0 となりフェリ磁性を示さなくなる。例えば In 置換量、 $x = 0.5$ 、 Al 置換量、 $z = 0.3$ の場合は、 $y = 0.6$ の場合に相当し、この場合 () で示す 16a 位置と () で示す 24d 位置の Fe イオンが同じとなり反強磁性体となる。この組成では一般に ΔH が異常に大きくなり本発明の目的の特性は得ることができない。

第 2 表

試料名	組成	$4\pi Ms$ (ガウス)	ΔH (エルステツド)	キュリー点 (°C)
1	$\{Ca_3\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{1.2}Al_{0.3}V_{1.5})O_{12}$	290	6.0.0	50
2	$\{Ca_{2.8}Y_{0.2}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{1.3}Al_{0.3}V_{1.4})O_{12}$	195	6.8.0	62
3	$\{Ca_{2.6}Y_{0.4}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{1.4}Al_{0.3}V_{1.3})O_{12}$	106	9.0.0	70
4	$\{Ca_{2.3}Y_{0.7}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{1.55}Al_{0.3}V_{1.15})O_{12}$	80	6.5.0	83
5	$\{Ca_{2.2}Y_{0.8}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{1.6}Al_{0.3}V_{1.1})O_{12}$	105	1.2.5	100
6	$\{Ca_{2.0}Y_{1.0}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{1.7}Al_{0.3}V_{1.0})O_{12}$	175	8.6	106
7	$\{Ca_{1.8}Y_{1.2}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{1.8}Al_{0.3}V_{0.9})O_{12}$	290	6.0	110
8	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{2.0}Al_{0.3}V_{0.7})O_{12}$	510	4.0	130
9	$\{Ca_{1.0}Y_{2.0}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{2.2}Al_{0.3}V_{0.5})O_{12}$	749	2.6	137
10	$\{Ca_{0.6}Y_{2.4}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{2.4}Al_{0.3}V_{0.3})O_{12}$	990	7.2	154
11	$\{Ca_{0.5}Y_{2.5}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{2.45}Al_{0.3}V_{0.25})O_{12}$	1050	21.0	148

実施例 3

次に $\{Ca_{3-y}Y_y\}(Fe_{2-x}In_x)(Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y})O_{12}$ 組成の In の置換効果をみるため、 $y = 1.6, z = 0.3$ に固定し、 In 置換量 x を $0.1 \sim 0.9$ 範囲で変化させた。以下 In 置換量を x と記す。この結果を第 3 表に示す。 $4\pi Ms$ は $x = 0.1$ のとき 153 ガウスであり、 x の増加と共に $4\pi Ms$ も増加し、 $x = 0.5$ では最高値 510 ガウスになりさらに x を増加させると逆に減少して $x = 0.9$ では $4\pi Ms$ は 340 ガウスになる。キュリー点は $x = 0.1$ では 179 °C であるが、 x の増加と共に減少していき、 $x = 0.7$ では 85 °C, $x = 0.9$ では 60 °C, $x =$

1.1 では 32 °C とキュリー点は低くなる。 ΔH は $x = 0.1$ のとき 12.5 エルステツドであり、 x の増加と共に減少していき、 $x = 0.3$ では 7.5 エルステツドとなり、更に x を増加させるとやはり減少し、 $x = 0.5$ では 4.0 エルステツド、 $x = 0.7$ では $\Delta H = 2.4$ エルステツドと最小値を示し、更に x を増加させると ΔH は大きくなる傾向を示し、 $x = 1.1$ では $\Delta H = 19.0$ エルステツドとなる。また x が 1.1 ではキュリー点がほとんど室温附近で非常に特殊な場合に限り実用は難かしく、このため In 置換の有効な範囲は $0.3 \leq x \leq 0.9$ であ

7

8

第 3 表

試料名	組 成	4πMs (ガウス)	△H (エルステツド)	キュリー点 (℃)
1	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }{(Fe _{1.0} In _{0.1})(Fe _{2.0} Al _{0.3} V _{0.7})O ₁₂	153	12.5	179
2	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }{(Fe _{1.7} In _{0.3})(Fe _{2.0} Al _{0.3} V _{0.7})O ₁₂	318	7.5	169
3	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }{(Fe _{1.5} In _{0.5})(Fe _{2.0} Al _{0.3} V _{0.7})O ₁₂	510	4.0	130
4	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }{(Fe _{1.3} In _{0.7})(Fe _{2.0} Al _{0.3} V _{0.7})O ₁₂	418	2.4	85
5	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }{(Fe _{1.1} In _{0.9})(Fe _{2.0} Al _{0.3} V _{0.7})O ₁₂	340	7.3	60
6	{Ca _{1.4} Y _{1.6} }{(Fe _{0.9} In _{1.1})(Fe _{2.0} Al _{0.3} V _{0.7})O ₁₂	113	19.0	32

実施例 4

の場合においても本発明の Ca-V 系ガーネット
次に Ca-V ガーネットに Y, In, Al の種々の組成物は低△H を示すマイクロ波用フェライトと
の置換組合せの場合の特性例を第 4 表に示す。これよりして極めて有効であることがわかる。

第 4 表

試料名	組成	$4\pi M_s$ (ガウス)	ΔH (エルステツド)	キュリー点 (°C)
* 1	{ Ca _{2.2} Y _{0.8} } [Fe _{1.0} In _{0.05}] (Fe _{1.0} Al _{0.3} V _{1.1}) O ₁₂	650	85	182
* 2	{ Ca _{1.8} Y _{1.2} } [Fe _{2.0}] (Fe _{1.8} Al _{0.3} V _{0.9}) O ₁₂	197	140	223
* 3	{ Ca _{1.4} Y _{1.6} } [Fe _{1.0} In _{1.0}] (Fe _{2.3} V _{0.7}) O ₁₂	200	18	40
* 4	{ Ca _{0.8} Y _{2.4} } [Fe _{1.9} In _{0.05}] (Fe _{1.3} Al _{0.9} V _{0.3}) O ₁₂	<80	>200	135
* 5	{ Ca _{2.2} Y _{0.3} } [Fe _{1.3} In _{0.7}] (Fe _{1.6} Al _{0.3} V _{1.1}) O ₁₂	250	18	61
6	{ Ca _{0.6} Y _{2.4} } [Fe _{1.3} In _{0.7}] (Fe _{2.4} Al _{0.3} V _{0.3}) O ₁₂	1150	23	118
7	{ Ca _{0.6} Y _{2.4} } [Fe _{1.3} In _{0.7}] (Fe _{1.3} Al _{0.9} V _{0.3}) O ₁₂	400	6.5	108
* 8	{ Ca _{2.3} Y _{0.7} } [Fe _{1.7} In _{0.3}] (Fe _{1.55} Al _{0.3} V _{1.15}) O ₁₂	159	55	127
* 9	{ Ca _{1.6} Y _{1.2} } [Fe _{1.9} In _{0.2}] (Fe _{1.4} Al _{0.7} V _{0.9}) O ₁₂	353	28	77
* 10	{ Ca _{2.4} Y _{0.6} } [Fe _{1.5} In _{0.5}] (Fe _{1.7} Al _{0.1} V _{1.2}) O ₁₂	218	37	100
* 11	{ Ca _{1.0} Y _{2.0} } [Fe _{1.3} In _{0.2}] (Fe _{1.9} Al _{0.6} V _{0.5}) O ₁₂	105	53	136
12	{ Ca _{1.6} Y _{1.2} } [Fe _{1.4} In _{0.6}] (Fe _{1.7} Al _{0.4} V _{0.9}) O ₁₂	298	7	65
13	{ Ca _{1.8} Y _{1.2} } [Fe _{1.4} In _{0.6}] (Fe _{1.3} Al _{0.6} V _{0.9}) O ₁₂	92	10	31
14	{ Ca _{1.0} Y _{2.0} } [Fe _{1.4} In _{0.6}] (Fe _{2.1} Al _{0.4} V _{0.5}) O ₁₂	656	33	90
15	{ Ca _{1.0} Y _{2.0} } [Fe _{1.4} In _{0.6}] (Fe _{1.8} Al _{0.7} V _{0.5}) O ₁₂	375	55	49

*印は本発明の組成の範囲外の組成物であることを示す。

11

このように Ca-V ガーネットの Y, In, Al の同時置換の $\{Ca_{3-y}Y_y\}(Fe_{2-x}In_x)$ $(Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y})O_{12}$ の組成において $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0.8 \leq y \leq 2.4$, $0.05 \leq z \leq 0.7$ の範囲を満足する Y, In, Al, Ca, 5 ものである

12

Fe, V を主成分とするカルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット組成物は、低 $4\pi M_s$ で磁気損失 ΔH が非常に小さくマイクロ波周波数領域において損失特性の小さい材料を提供可能とする